تولید کامپوزیت TiB_2-TiC توسط سنتز احتراقی فعال‌شده با گرمایش ماکروویوی*

عارف قنبری[۱]	مرتضی دستجردی[۲]	آیدا فایقی‌نیا[۳]	مسعود سکاکی[٤]	محمد شیخ شاب بافقی[۵]

چکیده

هدف از این تحقیق ارائه روشی مناسب برای تولید کامپوزیت TiB_2-TiC می‌باشد. بدین منظور از نتایج حاصل از سیستم‌های TiO_2-B_2O_3-Mg، TiO_2-Mg-C و TiO_2-B_2O_3-Mg-C استفاده شد. حرارت‌دهی در یک ماکروویو خانگی انجام و محصولات توسط دستگاه پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی مورد آنالیز قرار گرفت. ملاحظه شد که واکنش موجود در هر سه سیستم از نوع سنتز احتراقی فعال شده با موج ماکروویو است. حرارت‌دهی مخلوط $2TiO_2$:B_2O_3:9Mg:C منجر به تولید کامپوزیت TiB_2-TiC-MgO شد. خالص‌سازی محصول، توسط اسیدشویی در اسید کلریدریک رقیق، انجام و کامپوزیت TiB_2-TiC بدست آمد. در کلیه مراحل تحقیق از محاسبات ترمودینامیکی به‌منظور پیش‌بینی واکنش‌های محتمل استفاده گردید.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت TiB_2-TiC ، سنتز احتراقی، حرارت دهی ماکروویوی.

Fabrication of TiB_2-TiC Composite through Microwave-Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Method

A. Ghanbari	M. Dastjerdi	A. Faeghinia	M. Sakaki	M. Sh. Bafghi

Abstract

The aim of this study was to propose a facile route for the fabrication of TiB_2-TiC composite powder by microwave-assisted self-propagating high-temperature synthesis process. For this purpose, TiO_2-B_2O_3-Mg, TiO_2-Mg-C and TiO_2-B_2O_3-Mg-C mixtures were heat treated in a domestic microwave oven. The products were characterized by XRD and SEM. Type of reactions in all investigated mixtures was SHS. Result of $2TiO_2$:B_2O_3:9Mg:C mixture showed successful formation of TiB_2-TiC-MgO composite. Unwanted MgO compound was leached out by an HCl acid, yielding a pure TiB_2-TiC powder. In this work, the possibility of chemical reactions was evaluated by thermodynamic calculations.

Keywords TiB_2-TiC Composite, Combustion Synthesis, Microwave Heating.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۲/۲۷ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/٤/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر.

(۲) گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر.

(۳) گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی.

(٤) نویسنده مسئول: عضو هیات علمی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

Email: masoudsakaki79@gmail.com

(۵) عضو هیات علمی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

DOI: 10.22067/ma.v30i1.55939

مقدمه

کامپوزیت‌های TiB_2-TiC علاوه بر نقطه ذوب و سختی بالا، مقاومت در برابر سایش عالی، پایداری حرارتی خوب و مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون در دماهای بالا دارای خواص برتری مانند: چقرمگی و مقاومت به خمش مطلوب‌تر در مقایسه با حالت تک فاز (TiB_2یا TiC) می‌باشند [1,2]. به دلیل این خواص ویژه، کامپوزیت TiB_2-TiC دارای مصارف زیادی در صنعت می‌باشد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: ساخت قطعات مقاوم به سایش، ابزار برش، قالب‌های شکل‌دهی، قطعات سبک وزن، سیستم‌های نیرو محرکه هواپیما، موتورهای جت و مبدل‌های حرارتی [2].

کامپوزیت TiB_2-TiC می‌تواند به صورت معمول توسط روش متالورژی پودر تولید شود. این روش به دلیل نقطه ذوب بالای ترکیبات (نقطه ذوب TiC برابر ۳۱۵۰ درجه کلوین و نقطه ذوب TiB_2 برابر ۳۵۰۰ درجه کلوین) و همچنین پیوندهای کووالانس بسیار محکم، مستلزم حرارت‌دهی طولانی در دمای بالا بوده که باعث پرهزینه بودن روش می‌شود [3].

به تازگی روش‌های نوینی برای تولید کامپوزیت TiB_2-TiC معرفی شده‌اند که از آن جمله می‌توان به زینتر تحت فشار (High Pressure Sintering: HPS)، زینتر واکنشی (Reactive Sintering: RS)، پرس گرم واکنشی (Reaction Hot Pressing: RHP)، سنتز پلاسما – جرقه-ای (Spark Plasma Sintering: SPS) و سنتز احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) اشاره کرد [4-6]. روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا محدود به واکنش‌های شیمیایی گرمازا است [7,8]. به‌منظور پیش‌بینی امکان استفاده از روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا برای سنتز یک ترکیب، از محاسبات ترمودینامیکی کمک گرفته می‌شود [9,10]. با توجه به معیار مرژانوف (Merzhanov) واکنشی احتراقی است که دمای آدیاباتیک (T_{ad}= بالاترین دمای ایجاد شده در سیستم تحت شرایط آدیاباتیک) آن بالاتر از ۱۸۰۰ کلوین باشد [9]. برخی از مزایای روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا عبارتند از: نرخ بالای تولید، سادگی، مصرف انرژی پایین و خلوص مناسب محصولات. روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا روشی مناسب برای تولید انواع سرامیک‌های پیشرفته (کاربیدها، نیتریدها و بوریدها) است. واکنش‌های احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا نیاز به یک انرژی اولیه برای شروع دارند که می‌تواند توسط سیم داغ، اشعه لیزر، تخلیه الکتریکی، انرژی القایی و یا یک جرقه تأمین گردد [7-10].

فعال‌سازی واکنش‌های سنتز احتراقی به کمک انرژی امواج ماکروویو، تکنیکی جدید برای سنتز پودرهای سرامیکی می‌باشد. نفوذ حرارت به داخل ماده در گرمایش ماکروویوی، آن را متفاوت از گرمایش معمولی کرده است. تولید حرارت داخلی در حین گرمایش ماکروویوی، توزیع حرارتی یکنواختی در نمونه به ارمغان می‌آورد که در نتیجه‌ی آن، محصولی همگن‌تر تولید می‌شود. دیگر مزایای گرمایش ماکروویوی شامل: امکان گرمایش انتخابی، آلودگی زیست‌محیطی کمتر و صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌باشند [11–12].

تولید کامپوزیت TiB_2-TiC از مخلوط $Ti+B_4C$ طی سنتز احتراقی فعال شده با ماکروویو توسط امینی‌کیا و همکارانش گزارش شده است [13]. نشان داده شد که افزایش مدت زمان اختلاط پودرهای اولیه، سبب کاهش محصولات جانبی و ترکیبات میانی در محصول نهایی می‌شود. از سوی دیگر افزایش مدت زمان اختلاط، باعث کاهش چشمگیر مدت زمان سنتز شده است. از آنجایی که هزینه مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق بالا است، جستجو برای یافتن روشی ارزان قیمت‌تر ضروری می‌باشد. این امر می‌تواند با استفاده از ترکیبات اکسیدی به وقوع بپیوندد.

در این تحقیق، تولید کامپوزیت TiB_2-TiC با استفاده از مواد اولیه TiO_2، B_2O_3، Mg و C و طی سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی مورد مطالعه قرار گرفته است. از محاسبات ترمودینامیکی، برای پیش‌بینی رفتار واکنش‌های محتمل در سیستم استفاده شد. فرآیند سنتز در یک اجاق ماکروویو خانگی انجام و سپس، ترکیب و

ریزساختار محصول به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، با هدف تولید TiB_2-TiC خالص، ترکیبات جانبی تولید شده در محلول رقیقی از اسید کلریدریک حل شدند.

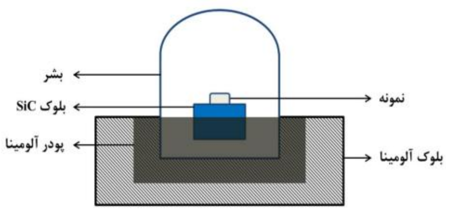
مواد و روش تحقیق

هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت TiB_2-TiC توسط سنتز احتراقی فعال‌شده با گرمایش ماکروویوی بوده است. برای پیش‌بینی نوع واکنش‌ها، پارامترهای ΔG°، ΔH° و T_{ad} با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی در دسترس، محاسبه شد [14]. آزمایشات تجربی با استفاده از پودرهای TiO_2، B_2O_3، Mg و C (همگی محصول شرکت Merck) انجام پذیرفت. مواد اولیه با استفاده از یک هاون آلومینایی و به صورت دستی مخلوط و توسط دستگاه پرس هیدرولیک تک‌محور به نمونه‌های اولیه‌ی استوانه‌ای شکل (قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ٤ میلی‌متر) تبدیل شدند.

گرمایش ماکروویوی با استفاده از یک اجاق ماکروویو خانگی (SAMSUNG: GE2370G، توان خروجی ۸۵۰ وات) انجام شد. از آنجایی که قابلیت نمونه‌های اولیه برای جذب انرژی ماکروویو به طرز غیر قابل قبولی کم بود، از یک بلوک جاذب انرژی ماکروویو از جنس کاربید سیلیسیوم (SiC) برای آغاز فرآیند سنتز استفاده شد. شکل (۱) شماتیکی از چیدمان مصرفی (setup) در حین آزمایشات تجربی را نشان می‌دهد. تحقیقات و بررسی‌ها نشان داد که Al_2O_3 و SiO_2 شفاف به تشعشع ماکروویو هستند و تأثیری بر راندمان گرمایش ندارند. در این تحقیق اجزا از جنس Al_2O_3 و SiO_2 صرفاً برای جلوگیری از نفوذ هوا به محفظه واکنش مورد استفاده قرار گرفتند.

شعله‌ور شدن و جرقه زدن نمونه‌ها در حین حرارت-دهی ماکروویوی، معیار وقوع واکنش احتراقی و پیشرفت آن، در نظر گرفته شد. پس از انجام واکنش، دستگاه ماکروویو خاموش و چیدمان، به طور طبیعی و به آرامی سرد شد. در ادامه پودر تولید شده، در هاونی آلومینایی خرد و ترکیب آن با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مجهز به لامپ مسی (Unisantis-XMD300) شناسایی شد. ریزساختار نمونه نیز به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN-VEGA II) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پودر تولیدی در اتانول پخش (disperse) شد و سپس، یک قطره از سوسپانسیون حاصل، بر روی لامی شیشه‌ای قرار گرفت. پس از تبخیر اتانول، پودر خشک شده بر روی شیشه با طلا پوشش داده شد.

اسیدشویی محصول توسط محلول رقیق (۲۰ درصد حجمی) اسید کلریدریک انجام پذیرفت. درجه حرارت و زمان انحلال، ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت می‌باشد.



شکل ۱ چیدمان اجزا آزمایش در حین حرارت‌دهی ماکروویوی نمونه‌ها در این تحقیق

نتایج و بحث

محاسبات ترمودینامیکی. واکنش کلی در سیستم TiO_2-B_2O_3-Mg-C را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$2TiO_2+B_2O_3+C+7Mg=TiB_2+TiC+7MgO \quad (۱)$$

در واقع واکنش (۱) مجموع واکنش‌های احیا منیزیوترمیک TiO_2 و B_2O_3 (واکنش‌های (۲) و (۳)) به همراه واکنش بین تیتانیوم و بور احیا شده (واکنش(٤)) و همچنین واکنش بین تیتانیوم و کربن (واکنش(۵)) می-باشد.

$$TiO_2+2Mg=Ti+2MgO \quad (۲)$$

$$B_2O_3+3Mg=2B+3MgO \quad (۳)$$

$$Ti+2B=TiB_2 \quad (٤)$$

$$Ti+C=TiC \quad (5)$$

به‌منظور بدست آوردن دور نمایی کلی از واکنش (۱) پارامترهای ΔG°، ΔH° و T_{ad} کلیه واکنش‌های پایه (واکنش‌های (۲) تا (۵)) محاسبه شد. نتایج بدست آمده در ادامه ارائه شده است.

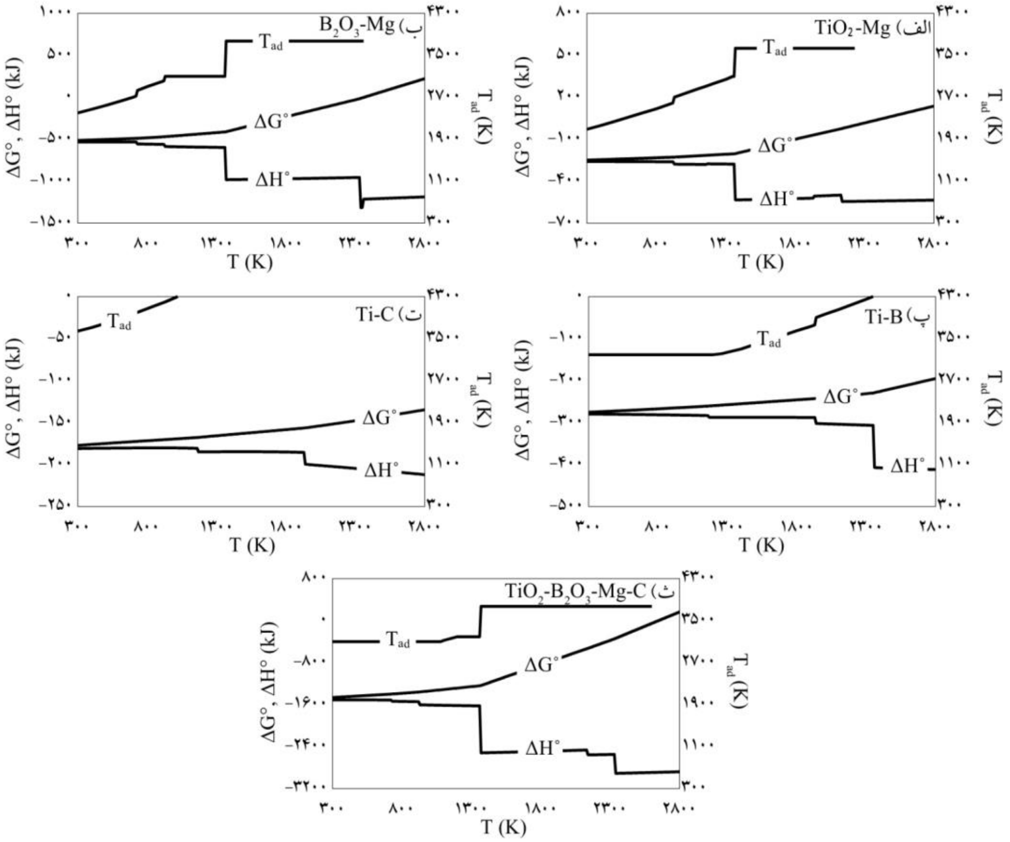
سیستم TiO_2-Mg. در طول محاسبات ترمودینامیکی، بایستی که دمای انجام استحاله‌های فازی کلیه مواد اولیه و محصولات مربوط به واکنش‌های (۲) تا (۵) در نظر گرفته شود. مقادیر مربوط در جدول (۱) آورده شده است. شکل (۲–الف) منحنی‌های ΔG°، ΔH° و T_{ad} واکنش (۲) را بر حسب دمای شروع واکنش نشان می‌دهد. پله‌های ایجاد شده در منحنی‌ها به استحاله‌های فازی Mg، Ti، TiO_2 و MgO (مطابق با جدول ۱) مربوط است. ΔG° واکنش (۲) در دمای ۳۰۰ کلوین، ۲٤۹- کیلوژول بر مول است. این مقدار بسیار منفی، نشان‌دهنده تمایل واکنش به پیشرفت است. با افزایش دما ΔG° واکنش افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی تأثیر منفی دما بر احتمال انجام واکنش می‌باشد. با این حال مقادیر منفی ΔG° در محدوده‌ی دمایی ۳۰۰ –۲۲۳۰ کلوین نشان‌دهنده‌ی این واقعیت است که در این محدوده‌ی دمایی، احیای TiO_2 به‌وسیله‌ی منیزیوم امکان‌پذیر است. با توجه به شکل (۲–الف) انجام واکنش (۲) در دماهای بالاتر از ۲۲۳۰ کلوین از نظر ترمودینامیکی غیرممکن می‌شود.

شکل (۲–الف) همچنین نشان می‌دهد که واکنش(۲) در دمای ۳۰۰ درجه کلوین بسیار گرمازا (۲۵۸–کیلوژول بر مول) است. از این‌رو، انتظار می‌رود که در صورت انجام واکنش، دما در تمام مخلوط اولیه افزایش یابد. مطابق با شکل (۲–الف)، این پیش‌بینی صحیح بوده و دمای آدیاباتیک واکنش (۲) در دمای محیط (۳۰۰ کلوین) برابر با ۲۰۹۰ کلوین می‌باشد. بنابراین طبق معیار مرژانوف [9]، واکنش (۲) واکنشی احتراقی خواهد بود. گرمازایی واکنش (۲) با افزایش دمای شروع واکنش، بالاتر می‌رود که این امر به نوبه‌ی خود، دمای آدیاباتیک بالاتری را در مجموعه به ارمغان می‌آورد. با توجه به شکل (۲–الف) هنگامی که دمای آغاز واکنش، بالاتر از ۱۳۷۰ کلوین باشد دمای آدیاباتیک به ۳٦۳٤ کلوین می‌رسد و سپس ثابت می‌ماند. این امر ناشی از استحاله‌ی فازی تیتانیوم از مایع به گاز (جدول ۱) می‌باشد. دمای آدیاباتیک برای دماهای اولیه بالاتر از ۲۲۳۰ کلوین محاسبه نشده است، زیرا در این دماها واکنش (۲) از نظر ترمودینامیکی انجام‌پذیر نیست.

سیستم B_2O_3-Mg. منحنی‌های ΔG°، ΔH° و T_{ad} واکنش (۳) بر حسب دمای شروع در شکل (۲–ب) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که بیان گردید، پله‌های موجود مربوط به استحاله‌های فازی نشان داده شده در جدول (۱) است. ΔG° واکنش (۳) در دمای ۳۰۰ کلوین ۵۱۵- کیلوژول بر مول است که نشان‌دهنده تمایل ذاتی واکنش به انجام است. با افزایش دمای اولیه، مقدار ΔG° افزایش می‌یابد که این امر بر احتمال انجام واکنش، اثر نامطلوب دارد. ΔG° در دماهای بالاتر از ۲۳٦۰ کلوین مثبت شده که نشان می‌دهد از نظر ترمودینامیکی، انجام واکنش (۳) غیرممکن است.

جدول ۱ استحاله‌های فازی مواد اولیه و محصولات این تحقیق در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ٤۳۰۰ کلوین

دما (کلوین)	۷۲۳	۹۲۳	۱۱٦٦	۱۳٦۷	۱۹۳۹	۲۱۳۰	۲۳۳۰
فاز اولیه	B_2O_3 (s)	Mg (s)	Ti (s_1)	Mg (l)	Ti (s_2)	TiO_2 (s)	B_2O_3 (l)
فاز نهایی	B_2O_3 (l)	Mg (l)	Ti (s_2)	Mg (g)	Ti (l)	TiO_2 (l)	B_2O_3 (g)
دما (کلوین)	۲۳۵۰	۳۰۹۸	۳۱۹۳	۳٦۳٤	۳۷۷۱	۳۸۰۱	٤۱٤۳
فاز اولیه	B (s)	MgO (s)	TiB_2 (s_1)	Ti (l)	MgO (l)	TiO_2 (l)	B (l)
فاز نهایی	B (l)	MgO (l)	TiB_2 (s_2)	Ti (g)	MgO (g)	TiO_2 (g)	B (g)



شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG^o)، گرمای تشکیل استاندارد (ΔH^o) و دمای آدیاباتیک بر حسب دمای اولیه سیستم (دمای پیش‌گرم). الف) واکنش (۲)، ب) واکنش (۳)، پ) واکنش (٤)، ت) واکنش (۵) و ث) واکنش (۱)

از دیگر سو، مطابق با شکل (۲–ب) واکنش (۳) در دمای ۳۰۰ کلوین بسیار گرمازا (۵۳۳– کیلوژول بر مول) بوده و دمای آدیاباتیک آن در حدود ۲٤۰۰ کلوین است. از این رو، طبق معیار مرژانوف، واکنش (۳) از نوع خود پیش‌رونده است. مشابه با سیستم TiO_2-Mg، با افزایش دمای اولیه، گرمازایی و دمای آدیاباتیک واکنش افزایش می‌یابد به نحوی که دمای آدیاباتیک به ۳۷۷۱ کلوین می‌رسد.

سیستم *Ti-B*. با توجه به محاسبات ترمودینامیکی انجام شده، در طی گرمایش ماکروویوی مخلوط TiO_2-B_2O_3-Mg-C، اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید بور (B_2O_3) به راحتی توسط منیزیوم احیا می‌گردند. در ادامه، احتمال تولید فاز TiB_2 طی واکنش بین تیتانیوم و بور احیاشده (واکنش (٤)) مورد بررسی قرار خواهد گرفت. شکل (۲–پ) منحنی‌های ΔG°، ΔH° و T_{ad} محاسبه شده را به عنوان تابعی از دمای اولیه نشان می‌دهد. با توجه به توضیحات قبلی، در محدوده ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ کلوین، واکنش (٤) از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر و گرمازا است. T_{ad} واکنش (٤) بالاتر از ۱۸۰۰ کلوین است؛ لذا TiB_2 طی انجام واکنشی از نوع احتراقی در سیستم تولید خواهد شد.

سیستم *Ti-C*. در این قسمت، احتمال تولید فاز TiC در حین واکنش بین تیتانیوم احیاشده و کربن موجود در سیستم، از نظر ترمودینامیکی بررسی می‌شود (واکنش (۵)). منحنی‌های ΔG°، ΔH° و T_{ad} مربوط در شکل (۲–ت) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، واکنش (۵) در محدوده ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ کلوین، از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. این واکنش به شدت گرمازا بوده و T_{ad} آن بالاتر از ۱۸۰۰ کلوین است؛ لذا بر

طبق معیار مرژانوف، TiC طی واکنشی احتراقی در مجموعه تولید خواهد شد.

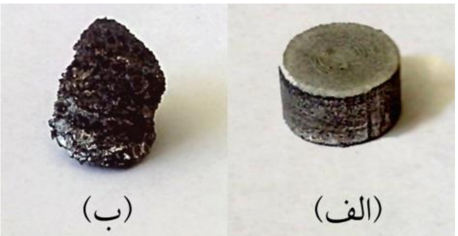
جمع‌بندی محاسبات ترمودینامیکی. با مقایسه شکل-های (۲–الف) و (۲–ب) پیش‌بینی می‌شود که واکنش شیمیایی در مخلوط TiO_2-B_2O_3-Mg-C با واکنش (۳)، که دارای ΔG° منفی‌تری نسبت به واکنش (۲) است، آغاز خواهد شد. پس از آن، گرمای آزاد شده از واکنش (۳)، واکنش‌های (۲)، (٤) و (٥) را فعال می‌کند. به عبارت دیگر، کامپوزیت TiB_2-TiC-MgO طی واکنش (۱) تولید خواهد شد. منحنی‌های ΔG°، ΔH° و T_{ad} واکنش (۱) به عنوان تابعی از دمای انجام واکنش در شکل (۲–ث) ارائه شده است. با توجه به منحنی ΔG°، امکان انجام واکنش (۱) در مخلوط TiO_2-B_2O_3-Mg-C در محدوده وسیعی از دما (۳۰۰ تا ۲٦٤۰ کلوین) وجود دارد. از طرفی، واکنش (۱) بسیار گرمازا بوده و بر طبق معیار مرژانوف، از نوع احتراقی می‌باشد. از این رو، از دیدگاه ترمودینامیکی چنین نتیجه‌گیری می‌شود که تولید کامپوزیت TiB_2-TiC-MgO از مخلوط TiO_2-B_2O_3-Mg-C طی یک واکنش سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی، امکان‌پذیر است.

یافته‌های تجربی

همان‌طور که پیش از این اشاره شد، هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت TiB_2-TiC با استفاده از تلفیق دو واکنش تشکیل TiB_2 (از سیستم TiO_2-B_2O_3-Mg) و TiC (از سیستم TiO_2-Mg-C) می‌باشد. در ادامه، ابتدا نتایج تجربی مربوط به سیستم‌های TiO_2-B_2O_3-Mg و TiO_2-Mg-C ارائه و سپس نتایج سیستم TiO_2-B_2O_3-Mg-C مورد بررسی قرار گرفته است.

سیستم TiO_2-B_2O_3-Mg. مشاهدات تجربی در این سیستم نشان داد که نوع واکنش صورت گرفته از نوع احتراقی بوده است. این امر در تطابق کامل با پیش‌بینی-های ترمودینامیکی می‌باشد. شکل (۳) تغییرات ظاهری نمونه را قبل و بعد از وقوع واکنش احتراقی نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در اثر انجام واکنش احتراقی، حجم نمونه به طور قابل توجهی افزایش یافته و محصول ساختاری لایه‌ای بدست آورده است. این پدیده (که در سایر پژوهش‌ها در مورد واکنش سنتز احتراقی نیز مشاهده شده است) احتمالاً ناشی از الف: خروج مواد فرار و ترکیبات گازی از سیستم در دماهای بالا و ب: اختلاف حجم مواد اولیه و محصولات واکنش می‌باشد [15].

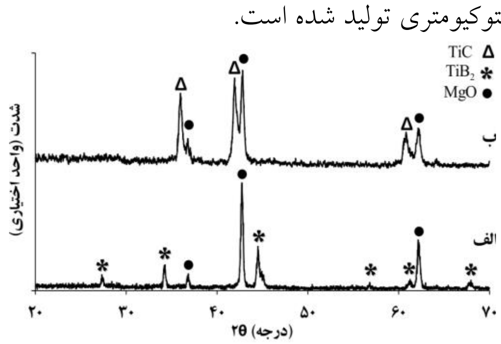
نتایج بدست آمده [١٦] نشان داد که محصول حاصل از واکنش سنتز احتراقی فعال شده توسط گرمایش ماکروویوی در مخلوط TiO_2:B_2O_3:5Mg، علاوه بر فاز مورد نظر (TiB_2) شامل فازهای جانبی (نظیر $Mg_3B_2O_6$) نیز می‌باشد. حضور این فازهای جانبی به کسر منیزیوم در سیستم (ناشی از اکسید شدن مقداری از منیزیوم در اثر نفوذ اکسیژن به محفظه واکنش) ارتباط دارد. چنین به نظر می‌رسد که به‌منظور حذف این فازهای ناخواسته، استفاده از مقادیر بیشتر منیزیوم ضروری است. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه تولیدی از مخلوط TiO_2:B_2O_3:7Mg در شکل (٤–الف) ارائه شده که در آن، فاز TiB_2 با موفقیت و طی یک واکنش احتراقی تولید شده است.



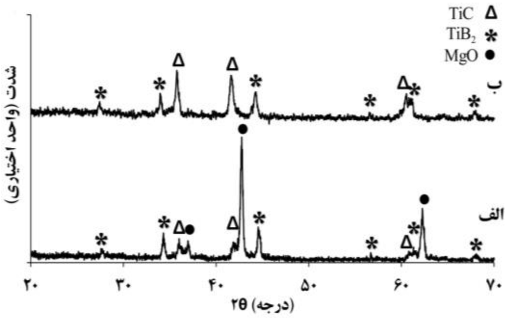
شکل ۳ مثالی از تغییرات ظاهری نمونه‌های این پژوهش، قبل (الف) و بعد از وقوع واکنش احتراقی (ب)[١٦]

سیستم TiO_2-Mg-C. در این سیستم نیز با توجه به مشاهدات تجربی، نوع واکنش صورت گرفته از نوع احتراقی بوده که مؤید پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی می-باشد. شکل (٤–ب) الگوی پراش اشعه ایکس محصول سنتز شده از مخلوط TiO_2:2Mg:C را نشان می‌دهد که

در آن، فاز TiC با موفقیت و با استفاده از ترکیب استوکیومتری تولید شده است.



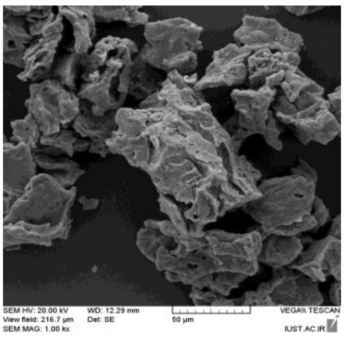
شکل ٤ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های حاصل از مخلوط اولیهٔ $TiO_2:B_2O_3:7Mg$ (الف) و $TiO_2:2Mg:C$ (ب) بعد از انجام واکنش احتراقی



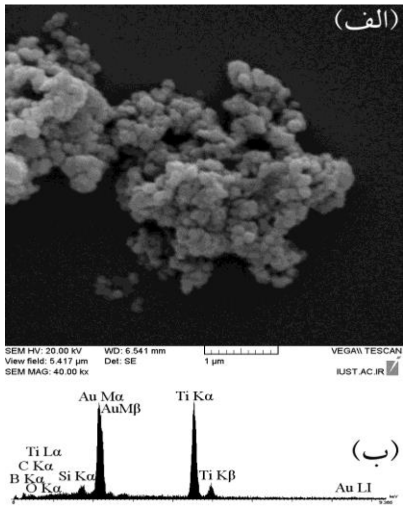
شکل ٥ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه حاصل از مخلوط اولیه‌ی $TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ بعد از انجام واکنش احتراقی (الف) و پس از اسیدشویی (ب)

با مقایسه نتایج تجربی سیستم‌های واکنشی TiO_2-B_2O_3-Mg و TiO_2-Mg-C، ملاحظه می‌شود که بر خلاف سیستم TiO_2-B_2O_3-Mg در سیستم TiO_2-Mg-C، نیازی به استفاده از مقادیر بیشتر منیزیوم برای نیل به محصول مطلوب وجود ندارد. اختلاف مشاهده شده در مقدار بهینه Mg در این دو سیستم، با مراجعه به دیاگرام‌های فازی Ti-B و Ti-C قابل درک است. در سیستم Ti-B فاز TiB_2 به‌صورت یک ترکیب بین‌فلزی حضور داشته که کمترین انحراف از مقدار استوکیومتری سبب تولید فازهای جانبی می‌گردد؛ در حالی که در سیستم Ti-C فاز TiC در محدوده وسیعی از ترکیب، امکان تشکیل دارد. لذا سیستم در برابر تغییر احتمالی در ترکیب (ناشی از اکسید شدن مقداری از منیزیوم)، مقاومت نموده و فاز جانبی تولید نخواهد شد.

سیستم TiO_2-B_2O_3-Mg-C. با توجه به مقدار بهینهٔ Mg در سیستم‌های واکنشی TiO_2-B_2O_3-Mg و TiO_2-Mg-C و با هدف تولید کامپوزیت TiB_2-TiC ، مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ تحت حرارت‌دهی ماکروویوی قرار گرفت. با توجه به افزایش اجزاء واکنش به چهار جزء، احتمال انجام واکنش ناخواسته بین بور و کربن و تولید B_4C وجود داشته که این امر می‌تواند سبب تولید اجزاء نامطلوب در محصول شود. مشاهدات تجربی نشان داد که نوع واکنش در تطابق با پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی و از نوع احتراقی است. شکل (٥-الف) الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ را پس از حرارت‌دهی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود محصول تنها شامل فازهای TiB_2، TiC و MgO می‌باشد و فاز جانبی دیگری تولید نشده است. عدم تولید B_4C ناشی از این امر است که ΔG° واکنش تشکیل TiC بسیار کمتر از واکنش تشکیل B_4C می‌باشد. لذا، از نظر ترمودینامیکی تولید TiC ترجیح داده می‌شود. به‌منظور حذف فاز MgO و تولید کامپوزیت خالص TiB_2-TiC، محصول بدست آمده در محلول رقیق‌شده اسید کلریدریک اسیدشویی شد. شکل (٥ -ب) الگوی پراش اشعه ایکس محصول را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که فاز MgO به طور کامل حذف شده و ترکیب کامپوزیتی TiB_2-TiC با موفقیت و طی واکنش سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی تولید شده است.



شکل ٦ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول حاصل از واکنش احتراقی در سیستم $TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (ب) از کامپوزیت TiB_2-TiC تولیدی در این تحقیق

مورفولوژی و ریزساختار

شکل (٦) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مخلوط $2TiO_2$:B_2O_3:9Mg:C را پس از واکنش احتراقی نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، محصول شامل آگلومره‌های بزرگی است. احتمالاً دمای بالا در حین واکنش احتراقی، باعث ذوب سطحی برخی ذرات و تشکیل این آگلومره‌ها شده است [17]. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول تولیدی پس از فرآیند اسیدشویی در شکل (۷–الف) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه ذرات به طرز قابل توجهی کاهش یافته و ابعاد ذرات کامپوزیت تولیدی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر قرار دارد. تولید این ذرات زیر میکرونی (submicron) از آگلومره‌های بسیار بزرگ (شکل ٦) می‌تواند به انحلال مرزدانه‌ای و جدایش ذرات از هم در حین فرآیند اسیدشویی نسبت داده شود [18,19]. شکل (۷–ب) نتیجه آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه اسیدشویی شده را نشان می‌دهد. پیک‌های سیلیسیوم، اکسیژن و طلا مربوط به لام شیشه‌ای و پوشش طلای مورد استفاده در حین آماده‌سازی نمونه‌ها است. فقدان پیک منیزیوم در نتیجه آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در توافق با شکل (۵–ب) بوده و مؤثر بودن فرآیند اسیدشویی برای حذف کامل فاز MgO را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

هدف از این کار تحقیقاتی بررسی امکان تولید کامپوزیت TiB_2-TiC از مخلوط TiO_2-B_2O_3-Mg-C طی واکنش سنتز احتراقی خود پیش‌رونده‌ی فعال شده با گرمایش ماکروویوی است. خلاصه‌ای از نتایج ترمودینامیکی و یافته‌های تجربی مربوط به سیستم‌های واکنشی TiO_2-B_2O_3-Mg، TiO_2-Mg-C و TiO_2-B_2O_3-Mg-C در ادامه آورده شده است:

۱. از نظر ترمودینامیکی، واکنش شیمیایی در هر سه سیستم از نوع احتراقی خواهد بود.
۲. نتایج تجربی، وقوع واکنش احتراقی در هر سه سیستم را تائید می‌نماید.
۳. حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط $2TiO_2$:B_2O_3:9Mg:C سبب تولید کامپوزیت TiB_2-TiC-MgO گردید.
٤. اسیدشویی توسط محلول رقیق اسید کلریدریک روشی مؤثر برای تولید کامپوزیت خالص TiB_2-TiC است.
۵. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی نشان داد که محصول اسیدشویی نشده حاوی آگلومره‌هایی بزرگ از ذرات TiB_2 ، TiC و MgO است.
٦. اندازه ذرات کامپوزیت TiB_2-TiC تولیدی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشد.

مراجع

1. Zou B., Shen P., Gao Z., Jiang Q., "Combustion synthesis of TiC_x–TiB_2 composites with hypoeutectic, eutectic and hypereutectic microstructures", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2275-2279, (2008).
2. Aminikia B., "Investigation of the pre-milling effect on synthesis of nanocrystalline TiB_2–TiC composite prepared by SHS method", *Powder Technology*, Vol. 232, pp. 78-86, (2012).
3. Vallauri D., Atias Adrian I.C., Chrysanthou A., "TiC–TiB_2 composites: A review of phase relationships, processing and properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1697-1713, (2008).
4. Huang X., Zhang L., Zhao Z., Yin C., "Microstructure transformation and mechanical properties of TiC–TiB_2 ceramics prepared by combustion synthesis in high gravity field", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 553, pp. 105-111, (2012).
5. Huang X., Zhao Z., Zhang L., Wu J., "The effects of ultra-high-gravity field on phase transformation and microstructure evolution of the TiC–TiB_2 ceramic fabricated by combustion synthesis", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 43, pp.1-6, (2014).
6. Wang D., Wang H., Sun Sh., Zhu X., Tu G., "Fabrication and characterization of TiB_2/TiC composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 45, pp. 95-101, (2014).
7. Liu G., Li J., Chen K., "Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, pp. 90-102, (2013).
8. Sangshetti R.M., Hiremath V.A., Jali V.M., "Combustion synthesis and structural characterization of Li-Ti mixed nanoferrites", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 34, pp. 1027-1031, (2011).
9. Novikov N.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., "Combustion processes in chemical technology and metallurgy", Ed. Merzhanov, A.G., Chernogolovka, (1975).
10. Moore J.J., Feng H.J., "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. reaction parameters", *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 243-273, (1995).
11. Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J., "Microwave heating applications in environmental engineering-a review", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 34, pp. 75-90, (2002).

۱۲. شیخ شاب بافقی م.، سکاکی م.، کریم زاده بهنامی ا.، حمیدی م.، "سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربید سیلیسیوم در سیستم SiO_2-Mg-C توسط گرمایش مایکروویوی"، *علم و مهندسی سرامیک*، ص. ۱-۹، (۱۳۹۲).

۱۳. امینی‌کیا ب.، طیبی‌فرد س.ع.، یوزباشی ا.ع.، "سنتز ترکیب کامپوزیتی TiB_2-TiC به روش MACS"، *پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران*، (۱۳۹۰).

14. www.FactSage.com.
15. Lee J.H., Seo D.H., Won C.W., Borovinskaya I.P., Vershinnikov V.I., "Combustion characteristics of WO_3/Zn reaction system in SHS process", *Journal of Materials Science*, Vol. 36, pp. 5311-5314, (2001).

۱۶. قنبری ع.، "سنتز پودر نانو ساختار دی بورید تیتانیوم توسط حرارت‌دهی ماکروویوی"، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه ملایر (۱۳۹۲).
17. Sakaki M., Karimzadeh Behnami A., Bafghi M.Sh., "An investigation of the fabrication of tungsten carbide–alumina composite powder from WO_3, Al and C reactants through microwave-assisted SHS process", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* Vol. 44, pp. 142-147, (2014).
18. Aruna S.T., Mukasyan A.S., "Combustion synthesis and nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 12, pp. 44-50, (2008).
19. Borovinskaya I.P., Ignat T.I., Vershinnikov V.I., Khurtina G.G., Sachkova N.V., "Preparation of ultrafine boron nitride powders by self-propagating high-temperature synthesis", *Inorganic Materials*, Vol. 39, pp. 588-93, (2003)